

Intramolecular Charge-Transfer Excited States of Aryldisilanes in Jet-Cooled Gas Phase and in Solution

著者	田島 裕子
号	41
学位授与番号	1613
URL	http://hdl.handle.net/10097/38547

氏名・(本籍)	た　　じま　　ゆう　　こ 田　　島　　裕　　子
学位の種類	博　　士(理　　学)
学位記番号	理博第1613号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）化学専攻
学位論文題目	Intramolecular Charge-Transfer Excited States of Aryldisilanes in Jet-Cooled Gas Phase and in Solution (ジェット冷却気相中お よび溶液中におけるアリールジシランの分子内電荷移動励起状態)
論文審査委員	(主査) 教授 吉 良 満 夫 教授 宮 仕 勉, 教授 三 上 直 彦 助教授 坂 本 健 吉

論 文 目 次

General Introduction

- Chapter 1. A Spectroscopic Study of Jet-Cooled (*p*-Cyanophenyl)pentamethyldisilane. First Observation of Intramolecular Charge-Transfer Emission from Isolated Molecule
- Chapter 2. A Spectroscopic Study of Solvated (*p*-Cyanophenyl)pentamethyldisilane Clusters. Stabilization of the Intramolecular Charge-Transfer State by Solvent Molecules
- Chapter 3. Resonance-Enhanced Two-Photon Ionization Mass Spectrometric Study of (*p*-Cyanophenyl)pentamethyldisilane. Si-Si Bond Cleavage Reactions of Solvated Cluster Cation Radicals
- Chapter 4. Photolysis of (*p*-Cyanophenyl)pentamethyldisilane in Solution. Photoreactivity from Triplet Excited State

論 文 内 容 要 旨

序 章

顕著に分極した励起状態を有する化合物としてジメチルアミノベンズニトリル (DMABN) のようなドナー部分とアクセプター部分が共有結合を介して直接結合した分子がある。DMABNが極性溶媒中、局在励起 (LE) 状態からのケイ光と分子内電荷移動 (ICT) 状態からのCTケイ光の2重ケイ光を示すことが発見されて以来、この種の化合物のICT状態安定化機構をめぐる多くの研究がなされてきた。ICT状態安定化機構モデルとして図0-1に示したTICTモデルが広く知られている。Si-Si σ 結合とベンゼン π 系とが直接結合したアリールジシラン類はジシラン部分をドナー、ベンゼン π 系部分をアクセプターとしたICT状態をとるTICT型分子の一つである。第1章から第3章では、ベンゼン環上にシアノ基という強い電子吸引性基を置換し、アリールジシラン類の中でも特にICT状態を安定化した (*p*-シアノフェニル)

ペンタメチルジシラン (CPDS) の超音速ジェット分光を行った。また第4章では、CPDSの溶液中での光反応を検討した。

第1章 ジェット冷却下でのCPDSの分光学的研究。孤立分子からのCTケイ光の観測

これまで超音速ジェット分光法を用いたTICT型孤立分子の分光学的研究が多数試みられたがCTケイ光観測には至らず、TICTモデルのような分子内の安定化機構の存在を実験的に示した例はなかった。本章では、TICT型分子のICT状態安定化機構の解明を目的とし、CPDS単量体の超音速ジェット分光を行った。CPDSの吸収スペクトルに相当するレーザー誘起ケイ光 (LIF) 励起スペクトルを図1-1に示した。別途測定した光イオン化マススペクトルおよびホールバーニングスペクトルから、このLIF励起スペクトルはCPDS単量体とCPDS-水クラスターの混合物のスペクトルであり、最も高波数側の3本のシグナル ($0-0$ バンド: $35,520\text{cm}^{-1}$) がCPDS単量体の吸収バンドに帰属された。わずか 25cm^{-1} の低振動モードについては、イプソ位炭素-ケイ素結合まわりのねじれ振動と推定され、ここでは振動準位aと呼ぶ。図1-2に単量体の3本の吸収帯それぞれを選択的に励起して得られた分散ケイ光 (DF) スペクトルを示した。溶液中においてはCTケイ光のみが観測されるのに対し、超音速ジェット中 $0-0$ バンドを励起した場合には、励起光付近にストークスシフトの小さい微細構造を持ったLEケイ光が比較的強く観測され、それに加えて、励起光から約 $7,000\text{cm}^{-1}$ と非常に低波数側に発光極大を持つ、ストークスシフトの大きい、微細構造のない幅広い発光帯が観測された (図1-2a)。この低波数側の発光帯は溶液中のCTスペクトルと類似しており、寿命も約 20ns と短いことから、CTケイ光と帰属される。これによりCPDSは超音速ジェット中という孤立分子状態でもCTケイ光を示すことが分かった。これはTICT型分子において極性溶媒の安定化によらない分子内電荷分離状態を観測した初めての例であり、TICT型分子のICT状態が極性溶媒との相互作用なしに、純粋に分子内的な機構により安定化されうることを実験的に示す初めての例である。さらにわずか $25, 50\text{cm}^{-1}$ 高エネルギー側に位置する振動準位 a_0^1 、 a_0^2 の励起により、CTケイ光の強度が著しく増加することが分かった (図1-2b, c)。特定の振動モードが S_1 とICT二つの状態間の遷移確率を大きくする、いわゆる振動モード選択性の存在を示す興味深い結果である。さらに、同じ振動モードの中でも特に a_0^1 バンドを励起した場合にCTケイ光の割合が大きくなることから、これまで例の無い振動準位選択性の存在も示唆される。

第2章 ジェット冷却下でのCPDS溶媒和型クラスターの分光学的研究。溶媒分子によるICT状態の安定化

分子のICT状態は極性溶媒により安定化される。ICT状態安定化に対する溶媒効果を詳しく検討する目的で、CPDS溶媒和型クラスターの超音速ジェット分光を行った。溶媒和型クラスターを用いることで、溶液中では不可能な溶媒分子の数や位置を規定した微視的溶媒和効果を直接観測でき、溶媒和型クラスターは溶液中のマクロな溶媒和効果を部分的に取り出したモデルとして考えることができる。本章では非極性溶媒分子としてアルゴン、キセノン、四塩化炭素を、極性溶媒分子として水、メタノール、アセトニトリルを用いた。CPDS単量体およびCPDSと水との1:1および1:2クラスターのLIF励起スペクトル (図1-1) から、極性溶媒である水の配位によりLIF励起スペクトルは低波数シフトし、そのシフト値はクラスターサイズの増加により徐々に大きくなることが分かった。またクラスターの $0-0$ バンドを励起して得られたDFスペクトルにはCTケイ光のみが観測され、発光極大位置は単量体のCTケイ光のそれと比較し、クラスターサイズが増加するのに伴い徐々に低波数シフトすることが分かった (図2-1)。CPDSの S_1 およびICT状態の両者が水分子とのクラスター形成により安定化され、その安定化効果がクラスターサイズの増加に伴い大きくなる、顕著な微視的溶媒和安定化効果を示すことが分かった。このような溶媒和安定化効果は他のCPDS溶媒和型クラスターでも同様に観測された。それぞれのLIF励起スペク

トルおよびDFスペクトルは単量体のものと比較して低波数シフトしており、そのシフト値と溶媒分子の双極子モーメントの間に相関があることが分かった。

第3章 CPDSの共鳴2光子イオン化マスペクトルの研究。溶媒和クラスターカチオンラジカルのSi-Si結合開裂反応

Si-Si結合を有するアリアルおよびアルキルオリゴシランのカチオンラジカルは、容易にSi-Si結合開裂反応を起こすことが知られており、この反応に対する求核試剤の関与について種々の議論がなされてきた。本章では共鳴2光子イオン化法を用い、超音速ジェット中生成するCPDS溶媒和型クラスターのマスペクトルを測定し、Si-Si結合開裂反応に対する溶媒分子の関与を直接観測することに成功した。図3-1にCPDS単量体、CPDS-水1:1および1:2クラスターのそれぞれの0-0バンドを選択的に励起して得られた共鳴2光子イオン化マスペクトルを示した。単量体および1:1クラスターのマスペクトルには主ピークとしてCPDSカチオンラジカル由来の質量数233のピークが観測された(図3-1a, b)。1:1クラスターでは、クラスター内反応として一般的な溶媒分子脱離反応が起こっていると考えられる。これに対し、CPDS-水1:2クラスターでは、溶媒解離反応では説明できない幾つかのシグナルが観測された(図3-1c)。 $[p\text{-NC-C}_6\text{H}_4\text{-Me}_2\text{Si}/(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 由来と考えられる質量数196のシグナルから、1:2クラスターでは、水分子解離反応と同程度の高い効率で水分子を残したままでのトリメチルシリル基脱離反応が起こっていると考えられる。この反応の機構としてクラスター内溶媒分子の α -ケイ素への求核置換反応が考えられる(スキーム3-1)。さらに、CPDS-メタノールクラスターのマスペクトルから、この溶媒分子を残したままでのSi-Si結合開裂反応は水より求核性の高いメタノールを用いた場合、さらに顕著になることも分かった。

第4章 溶液中でのCPDSの光反応。三重項励起状態からの反応

近年、アリアルジシラン類の光反応と励起状態との関係に着目した種々の研究がなされてきた。極性溶媒中の光反応ではICT状態の安定化により項間交差の量子収率が増加するため、一重項励起状態からの反応に加え三重項励起状態を経由した反応を効率良く起こすことが示されている。本章では置換基効果によりICT状態が安定化されているCPDSを用い、非極性溶媒中での光反応を行った。ベンゼン中での光反応ではCPDSのSi-Si結合の均等解離により得られる2つのシリルラジカルがベンゼンに捕捉されたことを示す化合物1と2が得られた(式4-1)。イソプレンおよびアセトンを用いた三重項消光および増感反応の結果、1と2の生成はCPDSの三重項励起状態を経由した反応であることが示された。またエタノール存在下ヘキサン中での光反応の結果、 α -ケイ素がエトキシ化された3と α -ケイ素上が水素化された4が得られることが分かった(式4-2)。先の研究から4はICT状態に対する直接の加溶媒分解反応の生成物として説明されるが、3の生成については明らかにされていなかった。三重項励起状態からの反応の可能性を調べるため、ベンゼン中の反応と同様に三重項消光および増感反応を行った結果、3の約50%は三重項励起状態を経由した反応により生成していることが分かった。CPDSがベンゼンやヘキサンのような非極性溶媒中でも三重項励起状態を経由した反応を効率良く起こすことを示しており(スキーム4-1)、溶媒効果ではなく電子求引性置換基の効果によりICT状態が極度に安定化され項間交差の効率が上昇していることを反応から示すことができた。

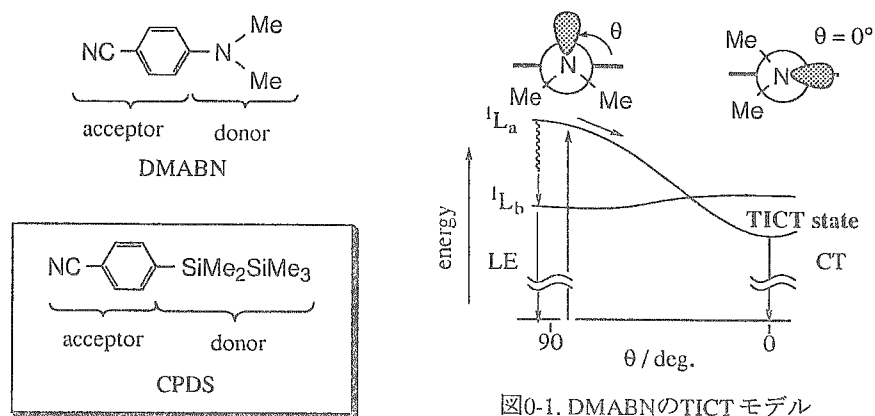


図0-1. DMABNのTICTモデル

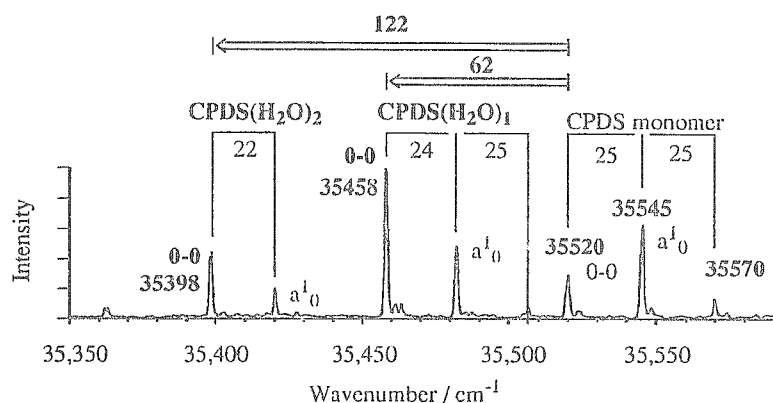


図1-1. CPDS単量体およびCPDS-水クラスター混合物のLIF励起スペクトル

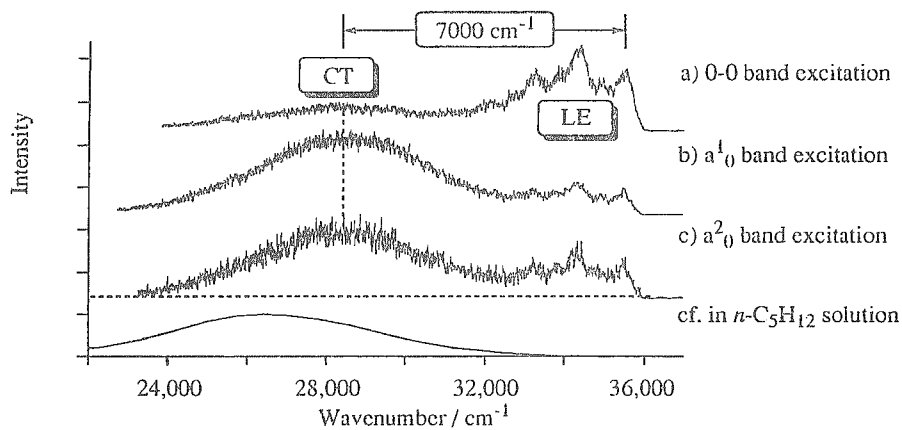


図1-2. CPDS単量体のDFスペクトル

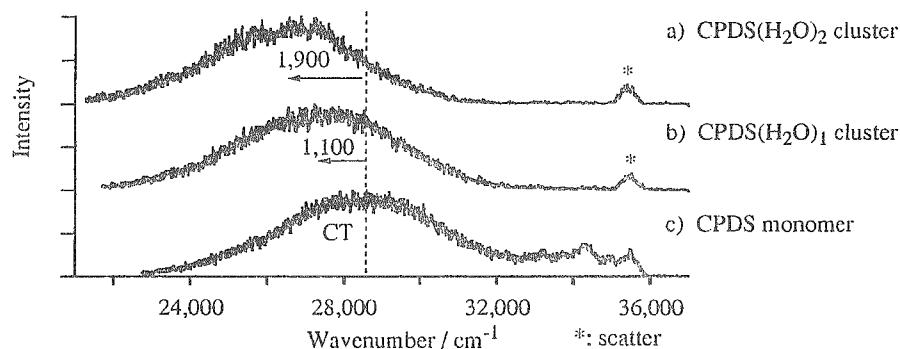


図2-1. CPDS単量体およびCPDS-水クラスターのDFスペクトル

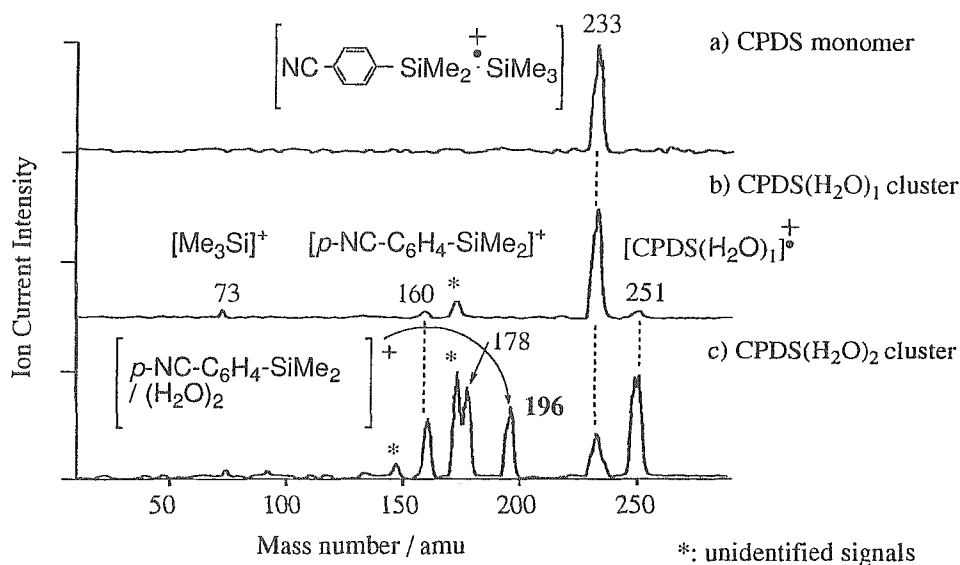
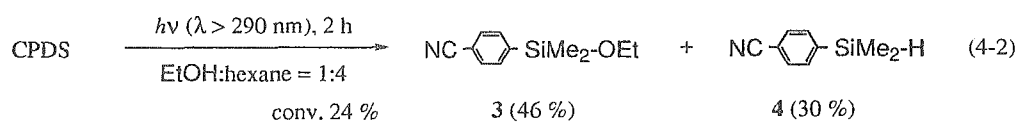
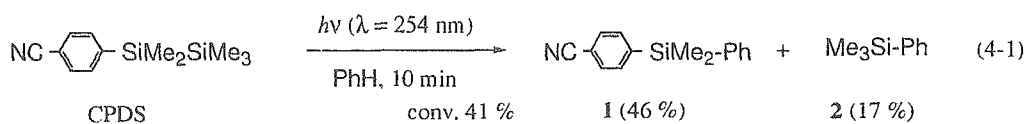
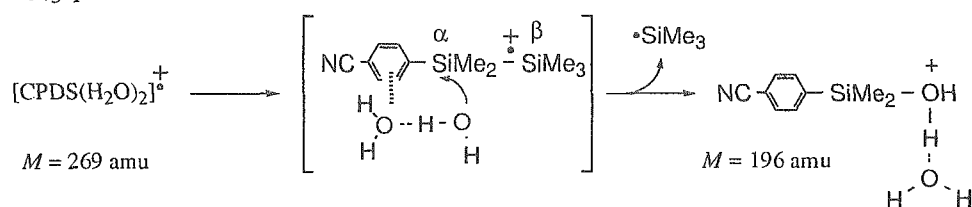
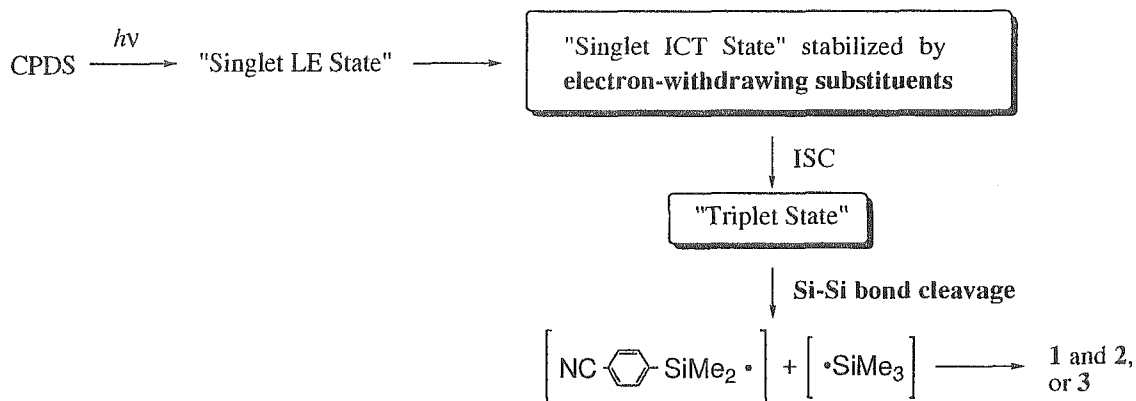


図3-1. CPDSおよびCPDS-水クラスターの0-0バンドを励起して得られた共鳴2光子イオン化マスペクトル

スキーム3-1



スキーム4-1



論文審査の結果の要旨

ケイ素-ケイ素 σ 結合とベンゼン π 系とが直接結合したアリールジシラン類はジシラン部分を電子供与体、ベンゼン π 系部分を電子受容体とする分子内電荷移動励起状態からのケイ光を示す興味深い化合物である。分子内電荷移動ケイ光を示す代表的な分子としてジメチルアミノベンゾニトリル (DMABN) が知られており、これらの分子はTICT機構と呼ばれる分子内機構によって電荷移動励起状態を安定化する可能性があり、一群の分子はTICT分子と呼ばれている。しかし、多くの試みがあるものの、TICT分子の電荷移動励起状態を溶媒による安定化なしに観察することには成功しなかった。田島裕子君はベンゼン環上にシアノ基という強い電子吸引性基を置換したアリールジシラン (CPDS) の超音速ジェット分光を行って、純粋に分子内の機構によってのみ安定化された分子内電荷移動励起状態からの発光を初めて観察し、従来の定説を覆すと共に関連分野の研究を強く刺激した。

第1章では、TICT型分子の電荷移動励起状態安定化機構の解明を目的とし、CPDS単量体の超音速ジェット分光を行っている。超音速ジェット中0-0バンドを励起した場合には、励起光付近にストークスシフトの小さい微細構造を持った局在ケイ光が比較的強く観測され、加えて、非常に低波数側に発光極大を持つ、ストークスシフトの大きい、微細構造のない幅広い発光帯が観測された。この低波数側の発光帯は電荷移動ケイ光と帰属された。これによりCPDSは超音速ジェット中という孤立分子状態でも電荷移動ケイ光を示すことが明らかにされた。

第2章では分子内電荷移動励起状態が溶媒によりどのように安定化されるかに着目し、CPDS溶媒和型クラスターの超音速ジェット分光を行ない、分子内電荷移動励起状態に対する顕著な微視的溶媒和安定化効果を明らかにした。

第3章では共鳴2光子イオン化法を用い、超音速ジェット中生成するCPDS溶媒和型クラスターカチオンラジカルの反応挙動を追跡し、ケイ素-ケイ素 σ 結合開裂反応に対する溶媒分子の関与を直接観測することに成功した。

第4章では溶液中のCPDSの光反応を研究し、CPDSでは分子内電荷移動励起状態が安定化されるため項間交差の量子収率が増加し、溶液中の光反応において、三重項励起状態を経由した反応を効率良く起こすことを明らかにした。CPDS励起状態の特異な電子状態を反映したものとして興味深い。以上の成果は本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。よって、田島裕子提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。